



⑪ **Offenlegungsschrift 24 17 003**

⑫

Aktenzeichen: P 24 17 003.4

⑬

Anmeldetag: 8. 4. 74

⑭

Offenlegungstag: 6. 11. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ —

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden

⑦①

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder: Mertes, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;
Doerfel, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg; Heil, Eduard,
6703 Limburgerhof; Cordes, Claus, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Weisenheim

2417000

Unser Zeichen: O.Z. 30 492 Ka/Wn

6700 Ludwigshafen, 4.4.1974

Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden durch fortlaufendes Bewegen der wäßrigen Lösung eines Salzes aus im wesentlichen äquivalenten Mengen eines Diamins oder einer Mischung aus mehreren Diaminen und einer Dicarbonsäure oder einer Mischung mehrerer Dicarbonsäuren oder Mischungen dieser Salze mit Lactamen und/oder Aminocarbonsäuren durch mehrere Reaktionszonen unter polyamidbildenden Bedingungen unter schrittweisem Verdampfen von Wasser und Absenken des Drucks.

Es sind bereits mehrere Verfahren dieser Art beschrieben worden. So werden nach dem Verfahren des deutschen Patents 916 584 die polyamidbildenden Ausgangsstoffe durch Doppelstufen bewegt, in denen in der ersten Stufe unter Druck und in der zweiten Stufe unter vermindertem Druck polykondensiert wird. Je nach Bedarf sollen mehrere solcher Doppelstufen hintereinander geschaltet werden. Das Verfahren ist relativ kompliziert und erfordert einen hohen technischen Aufwand. Zum Abschluß der Stufen verschiedenen Drucks und zur Erzeugung des erhöhten Drucks werden Förderpumpen verwendet, deren einwandfreie Funktion wiederum die Abtrennung der Dampfphase vom Polykondensat hinter jeder Doppelstufe erforderlich macht. Polykondensation und Erwärmung des Polykondensats werden in ein und demselben Wärmeaustauscher ausgeführt, dessen Volumen sehr groß sein muß, wenn die Polykondensation effektiv sein soll. Die Wärme wird von der Wand des Wärmeaustauschers auf die flüssige Phase des Polykondensats übertragen und erfordert deshalb große Wärmeaustauschflächen. Das Verdampfen des Wassers wiederum erfolgt nach diesem Verfahren nur adiabatisch. Bei

der Herstellung von Polyamid 6,6 aus 60 %iger AH-Salzlösung ist eine Vielzahl von hintereinander geschalteten adiabatischen Entspannungsstufen notwendig, weil bereits durch das Verdampfen von 10 % Wasser eine Temperaturerniedrigung um ca. 90°C erfolgt.

In der amerikanischen Patentschrift 2 361 717 ist ein Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen insbesondere von Polyamid 6,6 beschrieben, wonach die wäßrige Lösung von Hexamethylendiaminadipat in einer in ein Heizbad von 230 bis 250°C eingetauchten und dadurch allseitig sehr intensiv beheizten Laborapparatur zunächst in einer ersten Reaktionszone bei 283°C und 82 atü unter Druck vorkondensiert, anschließend durch ein Drosselventil und eine druckabbauende geheizte Rohrschlange als Wärmeaustauscher unter Verdampfen von Wasser gleichzeitig entspannt und aufgeheizt wird, nochmals entspannt und in einer nicht näher beschriebenen Schneckenmaschine nachkondensiert wird. Druckreduzierung und Verdampfen des Wassers erfolgen hier gleichzeitig mit der Wärmezufuhr. Als niedrigste Temperatur hinter dem Entspannungsventil werden 240°C, entsprechend einem Wasserdampfdruck von 33 Atmosphären, angegeben.

Der in der US-Patentschrift 2 361 717 beschriebene halbadiabatisch und halbisotherm geführte Entspannungs Vorgang wird in einer großen Zahl späterer Publikationen als Nachteil dargestellt. Es werden Maßnahmen empfohlen, durch die der Entspannungs Vorgang möglichst isotherm gestaltet werden soll. Dies wird z.B. durch isothermes Verdampfen des Wassers bei konstantem Druck aus dem Vorkondensationsreaktor vor dem eigentlichen Entspannungs Vorgang angestrebt. Andere Verfahren verwenden Wärmeaustauscher mit großem Druckverlust, wie sehr lange Rohre mit stufenweise zunehmendem Querschnitt, um den Druckabfall und die damit verbundene Abkühlung des Polykondensats über die gesamte Menge des Wärmeaustauschers hinzuziehen und durch starke Wärmezufuhr auszugleichen. Andere Verfahren gehen vom indirekten Wärmeaustausch ab und erhitzen adiabatisch entspanntes Polykondensat unmittelbar nach dem Entspannungs Vorgang direkt durch Mischen mit bereits entspanntem und

erhitztem Polykondensat, um die gefürchtete Abkühlung und Kristallisation des Polymeren zu verhindern.

Nach den Angaben der britischen Patentschrift 674 954 (Spalte 2, Seite 6 u.f.) bestehen die Nachteile des Verfahrens des US-Patents 2 361 717 in der Unterkühlung des Polykondensats bei höheren Durchsätzen als Folge einer zu plötzlichen Entspannung, verbunden mit der Bildung von ungleichmäßigem Endprodukt. Nach dem Verfahren der oben genannten britischen Patentschrift umgeht man die genannten Schwierigkeiten dadurch, daß einmal die Hauptmenge des vorliegenden Wassers bereits im Verlauf der Vorkondensation isotherm und bei konstantem Druck aus dem Vorkondensationsreaktor abdestilliert wird und das weitgehend entwässerte Vorkondensat durch ein langes geheiztes stufenweise sich erweiterndes Rohr entspannt wird. Auf diese Weise wird ein kontinuierlicher Druckabfall und eine allmähliche Verdampfung, verbunden mit hinreichend großer Wärmezufuhr, erreicht. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß beim Abdestillieren von Wasser im Verlauf der Vorkondensation anteilweise das leichter flüchtige Diamin mit abdestilliert wird und bei der nachfolgenden Polykondensation keine äquivalenten Mengen von Dicarbonsäure und Diamin vorliegen. Ein weiteres Problem besteht in der Übertragung des Verfahrens in den technischen Maßstab. Für jede Anlagengröße muß durch Versuche das optimal arbeitende Entspannungsrohr ermittelt und dimensioniert werden.

In der britischen Patentschrift 924 630 wird die kontinuierliche Polykondensation von wäßrigem Hexamethyldiaminadipat in einer einzigen Stufe in einem sich stufenweise erweiternden langen Rohr beschrieben. Auch diese Arbeitsweise erfordert bei der Übertragung in den technischen Maßstab aufwendige Versuche zur Dimensionierung des Entspannungsrohres für die jeweilige Anlagengröße. Ein weiterer Nachteil besteht in der ungenügenden Selbstreinigung des dem Rohr nachgeschalteten Gefäßes, in dem auskondensiertes und damit temperaturempfindliches Polyamid 6,6 vom Wasserdampf abgetrennt wird.

Für die kritische Stufe des Entspannens und Verdampfens von Wasser aus dem Vorkondensat im Verlauf der kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren werden unter anderem noch folgende Lösungen vorgeschlagen:

So wird in der deutschen Auslegeschrift 1 162 562 die Entspannung von Polyamid-6,6-Vorkondensat durch ein Drosselventil und eine Kapillare in vorgelegtes bereits entspanntes und erhitztes Polykondensat beschrieben. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht unter anderem darin, daß bei der Übertragung in den technischen Maßstab eine sehr große Zahl von Kapillaren parallel geschaltet werden muß.

Nach dem Verfahren des deutschen Patents 1 131 011 wird bereits vorkonzentriertes Polyamid-6,6-Vorkondensat in einem Kreislaufsystem mit etwa der zehnfachen Menge von bereits auf Normaldruck entspanntem und aufgeheiztem Polykondensat gemischt. Auch bei diesem Verfahren besteht der Nachteil des unkontrollierten Abdestillierens von Diamin in der Vorkondensation. Außerdem ist der Entspannungsmechanismus kompliziert.

Nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 158 257 soll Polyamid-6,6-Vorkondensat in einem geheizten Gefäß durch ein Kugelventil entspannt werden. Hierbei soll das Polymere zu feinen Tropfen versprüht werden und Wasser verdampfen, wobei durch den raschen Kontakt des feinverteilten Polymeren mit der hochoberhitzten Wand die Bildung von Festprodukt vermieden werden soll. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Übertragung in den technischen Maßstab Schwierigkeiten bereitet.

Dem Stand der Technik ist somit zu entnehmen, daß gegen eine adiabatische Durchführung des Entspannungsvorgangs bei der kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden ein starkes Vorurteil besteht und daß demgemäß alle Anstrengungen darauf zu richten sind, diesen Entspannungsvorgang möglichst isotherm zu führen.

Es hat sich nun überraschend gezeigt, daß entgegen der Meinung

der Fachwelt die aufgezeigten Nachteile der bisherigen Verfahren vermieden werden, wenn unter Anwendung einer weitgehend adiabatisch ablaufenden Entspannungsstufe nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung gearbeitet wird. Dieses geht aus von einem Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polyamiden durch fortlaufendes Bewegen der wäßrigen Lösung von polyamidbildenden Stoffen durch mehrere Reaktionszonen unter polyamidbildenden Bedingungen, wobei man das Gemisch der Ausgangsstoffe in einer ersten Reaktionszone auf Temperaturen von 200 bis 300°C, vorzugsweise 220 bis 280°C, bei Drücken, die über dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck des Wassers liegen und die Bildung einer Dampfphase verhindern, erhitzt, in einer zweiten Reaktionszone das Polykondensationsgemisch entspannt und anschließend in weiteren Reaktionsstufen zu hochmolekularen Polyamiden auskondensiert wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist demgegenüber dadurch gekennzeichnet, daß

- a) das Gemisch der Ausgangsstoffe in der ersten Reaktionszone solange erhitzt wird, bis mindestens ein Umsatz der Polykondensation von 80 % und vorzugsweise 90 % erreicht ist,
- b) das Polykondensationsgemisch in der zweiten Zone auf Drücke, die 3 Atmosphären und vorzugsweise 5 Atmosphären nicht unterschreiten und 20 und vorzugsweise 15 Atmosphären nicht überschreiten, auf Temperaturen von weniger als 215°C, vorzugsweise 210°C entspannt wird,
- c) das Polykondensationsgemisch anschließend in einer dritten Reaktionszone, vorzugsweise zusammen mit dem bei der adiabatischen Entspannung gebildeten Wasserdampf unter Zufuhr von Wärme und Verdampfen der Hauptmenge des Wassers bei Entspannungsdruck oder einem niedrigeren Druck innerhalb von weniger als 5 Minuten und vorzugsweise weniger als einer Minute in einem Wärmeaustauscher, bestehend aus parallel geschalteten Wärmeaustauschelementen, auf Temperaturen von 220 bis 330°C, vorzugsweise 250 bis 300°C erhitzt wird,
- d) in weiteren Reaktionsschritten unter den am Ende der dritten Reaktionszone herrschenden Bedingungen und zuletzt

in an sich bekannter Weise zu hochmolekularen Polyamiden auskondensiert wird.

Als wäßrige Lösungen polyamidbildender Stoffe kommen wäßrige Lösungen eines Salzes aus im wesentlichen äquivalenten Mengen eines Diamins oder einer Mischung aus mehreren Diaminen und einer Dicarbonsäure oder einer Mischung mehrerer Dicarbonsäuren oder Mischungen dieser Salze mit Lactamen und/oder Aminocarbonsäuren in Betracht.

Das Verfahren nach der Erfindung ist insbesondere zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamid 6,6, ausgehend von wäßrigen Lösungen von Hexamethyldiaminadipat und verwandten ähnlich hochschmelzenden und temperaturempfindlichen Polyamiden geeignet. Die in der ersten Reaktionszone einzuhaltenden Bedingungen hängen von der Art der zu polykondensierenden Ausgangsstoffe ab. Für die Herstellung herkömmlicher Polyamide haben sich Temperaturen von 220 bis 330°C, vorzugsweise 230 bis 280°C bei Drücken oberhalb des Sättigungsdampfdrucks von Wasser und Polykondensationszeiten von 10 bis 360 Minuten, vorzugsweise 20 bis 120 Minuten bewährt. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das Polykondensat nach dem Passieren der dritten Reaktionszone in einer vierten Reaktionszone unter den Bedingungen der dritten Reaktionszone, jedoch bei 2 bis 20°C tieferen Temperaturen weniger als 45 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten erhitzt und von der Hauptmenge des gebildeten Wasserdampfs abgetrennt, in einer fünften Reaktionszone adiabatisch auf Drücke unter 3 atü. oder auf verminderten Druck entspannt, in einer sechsten Reaktionszone unter Verdampfen von weiterem Wasser auf Temperaturen von 250 bis 300°C erhitzt und in einer letzten Reaktionszone bei 260 bis 300°C, vorzugsweise 265 bis 290°C 15 bis 60 Minuten nachkondensiert.

Nach einer anderen Ausführungsform wird das Polykondensationsgemisch zusammen mit dem gesamten gebildeten Wasserdampf nach dem Passieren der dritten Reaktionszone über ein Drosselventil adiabatisch auf Normaldruck oder verminderten Druck entspannt,

unter Verdampfen von Wasser auf Temperaturen von 250 bis 300°C erhitzt, vom Wasserdampf abgetrennt und auskondensiert.

Polyamide mit niedrigerem Schmelzpunkt als Polyamid 6,6 können vorteilhaft so hergestellt werden, daß das Polykondensat bereits in der zweiten Reaktionszone auf Normaldruck oder auf leicht erhöhten Druck entspannt und zusammen mit dem adiabatisch entspannten Wasserdampf in einem Wärmeaustauscher unter Verdampfen von Wasser erhitzt, von der Hauptmenge des Wasserdampfs abgetrennt und unter Normaldruck oder vermindertem Druck auskondensiert wird.

Für das Erhitzen des Polykondensats bei gleichzeitigem Verdampfen der Hauptmenge des Wassers wird vorzugsweise ein Wärmeaustauscher, bestehend aus mehreren parallel geschalteten Wärmeaustauscheinheiten, insbesondere ein Röhrenbündelwärmeaustauscher, verwendet.

Zum Nachkondensieren des auf Normaldruck oder auf verminderten Druck entspannten Vorkondensats verwendet man z.B. einen selbstreinigenden Doppelschneckenreaktor mit Zwangsförderung. Das Nachkondensieren kann jedoch auch in einem unter leichtem Überdruck oder vermindertem Druck stehenden Gefäß mit oder ohne Rührvorrichtungen oder einem Dünnschichtverdampfer oder ähnlichem ausgeführt werden.

Die besonderen Vorteile des Verfahrens nach der Erfindung gegenüber diskontinuierlich arbeitenden Verfahren liegen in den kurzen Verweilzeiten, in denen das Polykondensationsgemisch auf Temperaturen über 250°C gehalten wird, gegenüber bekannten kontinuierlichen Verfahren in der Einfachheit der Vorrichtung, der Vermeidung jeglicher Überhitzung und insbesondere der einfachen Anpassung der Anlage auf jede gewünschte Polykondensationsleistung und die besonderen Verhältnisse bei der Herstellung verschiedenartiger Polyamide. Die letztgenannten Vorteile ergeben sich durch die Bauweise der Anlage und die Verwendung von überwiegend konventionellen Apparaten, deren Auslegung für die verschiedenen Durchsätze ohne Schwierigkeiten vorausberechnet werden kann.

Die Herstellung von Polyamiden aus den wäßrigen Lösungen der Salze von Diaminen und Dicarbonsäuren ist mit einem hohen Wärmebedarf zum Verdampfen des Lösungs- und Polykondensationswassers verbunden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Wärme dem Polykondensat in heterogener Dampfliquiditätsphase zugeführt. Dies ermöglicht die Ausbildung einer Blasenverdampfung, verbunden mit mehrfach höheren Wärmedurchgangszahlen als sie beim Wärmeübergang auf eine homogene Flüssigphase möglich sind. Die verwendeten Wärmeaustauscher können deshalb verhältnismäßig klein und wegen der Möglichkeit der Anordnung von parallel geschalteten Wärmeaustauschereinheiten kompakt ausgeführt sein.

Das Verfahren nach der Erfindung wird z.B. so ausgeführt, daß die wäßrige Lösung der Salze aus Diaminen und Dicarbonsäuren bzw. die wäßrigen Lösungen der Ausgangsstoffe entsprechender Copolyamide aus einem Vorratsgefäß fortlaufend unter Druck über einen Wärmeaustauscher in den Vorkondensationsreaktor eingepumpt werden, der vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist und zur Vermeidung der Ausbildung von Gaspolstern vorteilhaft von unten nach oben durchströmt wird. Der Vorkondensationsreaktor wird beispielsweise bei Temperaturen von 280°C, Drücken von 80 atü und Verweilzeiten von 45 Minuten betrieben. Das zu mehr als 80 % polykondensierte Vorkondensat wird über ein Ventil adiabatisch in ein Verteilerrohr entspannt, das auf einem Druck von 10 bis 20 atü gehalten wird. Hierbei kühlen sich Vorkondensat und Wasserdampf auf 180 bis 210°C ab und gelangen anschließend in einen Röhrenbündelverdampfer, in dem die Hauptmenge des Wassers unter gleichzeitigem Erwärmen des Vorkondensats auf 220 bis 330°C, vorzugsweise 250 bis 300°C verdampft wird. Nach dem Verdampfen stellt sich ein Druck von 8 bis 15 atü ein. In einem nachgeschalteten Trenngefäß entweicht der Wasserdampf durch eine oben angebrachte Öffnung über ein druckgeregeltes Ventil. Die Polymerenschmelze sammelt sich im unteren Teil des Trenngefäßes und verweilt dort z.B. 30 Minuten bei 265 bis 270°C. Die Wände des Trenngefäßes werden zweckmäßig 2 bis 10°C unter der Temperatur des aus dem Wärmeaustauscher zulaufenden Polykondensats gehalten, um die Bildung von Dampfblasen und Schaum im Trenngefäß zu vermeiden.

Das Polykondensat wird kontinuierlich durch ein zweites Entspannungsventil im Boden des Trenngefäßes adiabatisch entspannt, in einem nachgeschalteten Wärmeaustauscher zusammen mit gebildetem Wasserdampf auf 270 bis 290°C erhitzt, in die Nachkondensationsvorrichtung geleitet, dort vom Wasserdampf abgetrennt und bei 270 bis 290°C bei Normaldruck oder vermindertem Druck bei Verweilzeiten von 25 bis 40 Minuten nachkondensiert.

Für die Umsetzung der Ausgangsstoffe in der ersten Reaktionszone sind besonders senkrecht stehende langgestreckte Reaktionsgefäße mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser 10 : 1 und einem Ausgang an der höchstgelegenen Stelle geeignet. Das Polykondensationsgemisch strömt hierbei von unten nach oben durch das Reaktionsgefäß. Diese Ausführungsform schließt mit Sicherheit die Bildung von störenden Gaspolstern im Vorkondensationsreaktor aus, die Anlaß zur Ausbildung von Krusten und Crackprodukten an den Phasengrenzflächen geben und zu ungleichmäßigem Transportieren des Polykondensationsgemischs durch die Apparatur führen.

Für die Vorkondensation ist es im allgemeinen günstig, Kolbenfluß im Vorkondensationsreaktor anzustreben. Die Rückmischung kann durch eine Schüttung von Füllkörpern, geeignete Einsätze oder feste Einbauten vermindert werden.

Die Erfindung ist anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Lösung aus 60 kg des Salzes aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin, 600 g Hexamethylendiamin und 40 kg Wasser wird bei 110°C unter Ausschluß von Luft unter Eigendruck gehalten. 10 kg pro Stunde dieser Lösung werden kontinuierlich auf einen Druck von 80 Atmosphären gebracht und durch ein auf 290°C beheiztes Rohr von 1 m Länge und 25 mm Durchmesser gepumpt, dabei auf 280°C erhitzt und passieren anschließend von unten nach oben ein senkrecht stehendes Druckgefäß von 70 mm Innen-